

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/083550 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04052
(22) Internationales Anmeldedatum:
11. April 2002 (11.04.2002)
(25) Einreichungssprache: Deutsch
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
(30) Angaben zur Priorität:
101 18 460.3 12. April 2001 (12.04.2001) DE
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUTZ, Thomas
[DE/DE]; Wilserstrasse 25 a, 67063 Ludwigshafen (DE).
FISCHER, Martin [DE/DE]; Elbinger Weg 1, 67071
Ludwigshafen (DE). MASSONNE, Klemens [DE/DE];
Höhenweg 8, 67098 Bad Dürkheim (DE).
(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Ludwigsplatz 4,
67059 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING ORGANIC HYDROGEN PEROXIDE SOLUTIONS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ORGANISCHEN WASSERSTOFFPEROXIDLÖSUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to a continuous method for producing a hydrogen peroxide solution in a medium that comprises a water-miscible organic solvent, by reacting hydrogen and oxygen in the presence of an inert gas, the gas flow being circulated and the hydrogen and oxygen only being supplemented in the form of pure gases as they are consumed. The invention further relates to the use of the solution so produced in the epoxidation of olefins.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffperoxidlösung in einem Medium, das ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel umfasst, durch Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in Anwesenheit eines Inertgases, wobei der Gasstrom im Kreis geführt wird und Wasserstoff und Sauerstoff nur in dem Maße in Form reiner Gase ergänzt werden, indem sie verbraucht werden. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der so hergestellten Lösung zur Epoxidierung von Olefinen.

WO 02/083550 A2

1

Verfahren zur Herstellung von organischen Wasserstoffperoxidlösungen

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer Wasserstoffperoxidlösung in einem Medium, das ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel umfasst, 10 durch Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff sowie die Verwendung der so hergestellten Lösung zur Epoxidierung von Olefinen.

Die Direktsynthese von Wasserstoffperoxid aus den Elementen ist Gegenstand umfangreicher Untersuchungen. Der Großteil des industriell hergestellten Wasserstoffperoxids wird in Form einer wässrigen Lösung hergestellt. In einigen Fällen ist es jedoch vorteilhaft, über eine Lösung von Wasserstoffperoxid in einem organischen Medium zu verfügen, z. B. wenn die Wasserstoffperoxidlösung zur Epoxidierung von Olefinen verwendet werden soll, denn 20 die Epoxidierung erfolgt gewöhnlich in einem organischen Reaktionsmedium.

Die WO 00/35894 beschreibt die Synthese von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff an einem Palladium-haltigen Katalysator mit Methanol als Lösungsmittel. Die gebildete methanolische Wasserstoffperoxidlösung wird anschließend zur Epoxidierung von Propylen eingesetzt.

Neben der bekannten Gefahr einer Knallgasexplosion von Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen, die mehr als 30 4 Vol-% Wasserstoff enthalten, geht bei der Verwendung eines organischen Lösungsmittels als Reaktionsmedium eine weitere Explosionsgefahr von dem organischen Lösungsmittel im Kontakt mit Sauerstoff aus. Dies ist auch dann der Fall, wenn unter den Reaktionsbedingungen die Menge brennbarer Stoffe in der Gasphase alleine nicht explosionsfähig sind, d. h. wenn die Summe aus Anteil Wasserstoff und Anteil Lösemitteldampf kleiner ist als die untere Explosionsgrenze. US 4,889,705 lehrt deshalb die Verwendung eines wässrigen Reaktionsmediums, welches maximal 2 % brennbarer, organischer Bestandteile enthält. 40

2

- Messungen haben gezeigt, dass Methanol/Sauerstoff-Gemische z. B. bei 50 bar Druck, d. h. im üblichen Druckbereich der Wasserstoffperoxidsynthese, durch Fremdzündung zur Explosion gebracht werden können. Eine unbeabsichtigte Zündung kann beispielsweise durch
- 5 das Aufglühen eines Wasserstoff-gesättigten Palladiumkatalysators in Gegenwart von Sauerstoff erfolgen. Die Explosionsgefahr kann durch ein Verdünnen des organischen Lösungsmittels mit Wasser nicht beseitigt werden.
- 10 Eine inhärente Explosionsgefahr ist für ein großtechnisches Verfahren nicht tolerabel. Es müssten teure, explosionsfeste Apparate verwendet werden und weitere aufwendige Sicherheitsmaßnahmen getroffen werden, die den Prozess letztendlich unrentabel machen würden.
- 15 Die EP 0 978 316 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus den Elementen unter Verwendung eines speziellen Katalysators auf einem Sulfonsäure-funktionalisierten Aktivkohleträger. In einem Beispiel wird die diskontinuierliche Herstellung einer methanolischen Wasserstoffperoxidlösung ausgehend
- 20 von einem Gasgemisch aus 4 Vol-% Wasserstoff, 4 Vol-% Sauerstoff und 92 Vol-% Stickstoff veranschaulicht. In einem weiteren Beispiel in EP 0 978 316 wird ein kontinuierlicher Prozess beschrieben, bei dem das Gasgemisch, bestehend aus 3,6 % Wasserstoff,
- 25 36,4 % Sauerstoff und 60 % Stickstoff, im geraden Durchgang geführt wird. Die technische Wirkung der Mitverwendung von Stickstoff ist nicht erörtert.
- Für ein großtechnisches Verfahren strebt man eine kontinuierliche
- 30 Reaktionsführung an, um bei einem konstanten Druck arbeiten zu können.
- Ist die Mitverwendung eines Inertgases beabsichtigt, wird bei großtechnischen Verfahren häufig Luft als Sauerstoffquelle
- 35 wendet, da Luft etwa 78 Vol-% Stickstoff enthält. Zur optimalen Ausnutzung des eingesetzten Wasserstoffs und Sauerstoffs ist es wünschenswert, die nicht umgesetzten Reaktionsgase zu sammeln und zusammen mit inertgashaltigem Frischgas erneut in die Reaktionszone einzuführen. Da das Inertgas aber nicht verbraucht wird,
- 40 zieht diese Vorgehensweise eine Anreicherung des Inertgases im Reaktionsgas nach sich. Um zu verhindern, dass die Inertgaskonzentration im Reaktionsgas kontinuierlich ansteigt und Werte erreicht, bei denen die Wasserstoffperoxidsynthese zum Erliegen kommt, muss Inertgas über einen Abgasstrom entfernt werden, z. B.
- 45 indem nur ein Teilstrom der nicht umgesetzten Reaktionsgase zurückgeführt und der Reststrom aus dem Verfahren entfernt wird. Mit dem Abgasstrom werden allerdings zwangsläufig auch nicht um-

3

gesetzte Reaktionsgase entfernt. Dieser sogenannte Stripp-Effekt ist insbesondere bezüglich des Wasserstoffverbrauchs von Nachteil, weil die Bereitstellung von Wasserstoffgas technisch aufwändig ist.

5

Die DE 196 42 770 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxidlösungen durch kontinuierliche Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff in Wasser und/oder C₁-C₃-Alkanolen. Es wird darauf verwiesen, dass das Reaktionsgas im Kreis geführt

10 werden kann.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Synthese von Wasserstoffperoxid in einem mit Wasser mischbaren organischen Medium aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff in Anwesenheit einer ausreichenden Menge eines Inertgases, um die von organischen Lösungsmitteln in Kontakt mit Sauerstoffgas ausgehende Brand- und Explosionsgefahr zu bannen, bereit zu stellen, das das eingesetzte Wasserstoffgas optimal aus-

20

nutzt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Wasserstoffperoxidlösung in einem Medium, das ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel umfasst, bei dem man

25

- a) in einer Reaktionszone einen Edelmetall-haltigen Katalysator anordnet;
- b) durch die Reaktionszone einen flüssigen Strom leitet, der ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel umfasst;
- c) gleichzeitig durch die Reaktionszone einen Gasstrom leitet, der Wasserstoff, Sauerstoff und ein Inertgas enthält, wobei das Volumenverhältnis von Inertgas zu Sauerstoff wenigstens 2,5:1 beträgt;
- d) nach dem Durchgang durch die Reaktionszone den an Wasserstoff und Sauerstoff angereicherten Gasstrom abzieht und in die Reaktionszone zurückführt;
- e) den Gasstrom mit im Wesentlichen reinem Wasserstoff und im Wesentlichen reinem Sauerstoff versetzt; und
- f) die gebildete Wasserstoffperoxidlösung als flüssigen Strom abzieht.

45

4

Obgleich das verwendete organische Lösungsmittel in einer sauerstoffreichen Atmosphäre explosiv ist, liegt der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens in der gefahrlosen Herstellung einer Wasserstoffperoxid-Lösung im organischen Lösungsmittel. Die erhaltenen Wasserstoffperoxid-Lösungen können vorteilhaft ohne Aufkonzentrierung und/oder aufwendiger Reinigung direkt zur Epoxidierung von Olefinen verwendet werden.

Unter einem "mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel" soll ein solches verstanden werden, das mindestens 10 Gew.-% Wasser löst bzw. zu mindestens 40 Gew.-% in Wasser löslich ist. Das organische Lösungsmittel kann in Kombination mit bis zu 50 Gew.-% Wasser, z. B. mit 1 bis 20 Gew.-% Wasser eingesetzt werden. Der flüssige Strom enthält vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-% des organischen Lösungsmittels, insbesondere 80 bis 100 Gew.-%. Technische Lösungsmittel mit einer Reinheit von mehr als 85 Gew.-%, insbesondere mehr als 90 Gew.-%, sind geeignet.

Hierzu gehören die Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol oder Isopropanol, Ketone mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Aceton, Butanon oder Methylisopropylketon, Alkandiole mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylenglykol oder Propylenglykol, Dialkylether mit insgesamt 2 bis 6 Kohlenstoffatomen wie Diisopropylether, Alkanediolmonoalkylether mit insgesamt 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Propylenglykolmonomethylether oder Propylenglykolmonoethylether, Alkandioldialkylether mit insgesamt 4 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Ethylenglykoldiethylether, cyclische Ether mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 2 Ringsauerstoffatomen, vorzugsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die bevorzugten organischen Lösungsmittel sind Methanol und Aceton, wobei Methanol besonders bevorzugt ist.

Als Katalysatoren eignen sich sämtliche dem Fachmann bekannten Edelmetall-haltigen Katalysatoren, die die Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid katalysieren, vorzugsweise solche, deren aktive Komponente wenigstens ein Metall der Platingruppe, insbesondere Palladium enthält. Gegebenenfalls können sie Beimengungen weiterer Metalle wie Rhodium, Iridium, Ruthenium, Gold, Kupfer, Cobalt, Wolfram, Molybdän, Zinn, Rhenium oder von Nichtmetallen wie Phosphor oder Bor enthalten.

Die Katalysatoren können auf metallischen oder nichtmetallischen, porösen oder nichtporösen Trägern aufgebracht sein, wobei die Abscheidung des Edelmetalls auf den Träger vorzugsweise stromlos erfolgt, beispielsweise durch das Tränken oder Benetzen des Trä-

5

gers mit einer Lösung, die das Edelmetallsalz und ein Reduktionsmittel enthält.

Die Träger können geeignete Formen aufweisen wie Bleche, Drähte, Gitter, Netze, Gewebe oder Formkörper wie Raschig-Ringe, Sattelskörper, Drahtspiralen, Maschendrahringe oder auch Monolithe, wie sie in der DE-A 196 42 770 beschrieben sind.

Metallische Träger bestehen vorzugsweise aus hochlegierten Edlstählen. Unter den nichtmetallischen Trägern sind nichtporöse Träger bevorzugt, wie vorzugsweise mineralische Werkstoffe, Kunststoffe oder eine Kombination von beiden. Geeignete mineralische Werkstoffe sind natürliche und synthetische Mineralien, Gläser oder Keramiken. Geeignete Kunststoffe sind natürliche oder synthetische Polymere.

Als Reaktionszone eignen sich druckfeste Reaktoren, vorzugsweise rohrförmige Reaktoren und besonders bevorzugt Rohrbündelreaktoren. Die Temperatur in der Reaktionszone kann durch einen äußeren Kühlkreislauf und/oder durch ein internes Kühlsystem geregelt werden.

Der Katalysator ist vorzugsweise in Form eines oder mehrerer Katalysatorbetten angeordnet. Die Betten ruhen zweckmäßigerweise auf geeigneten Halteorganen, z. B. Lochblechen. Die Reaktionsführung ist sowohl in der Sumpf- als auch in der Rieselfahrweise möglich. Bei der Sumpffahrweise werden der Gasstrom und der flüssige Strom von unten nach oben durch das Katalysatorbett geführt, wobei der flüssige Strom in der Regel die kohärente Phase bildet und das Gas in Form diskreter Gasbläschen vorliegt. Bei der Rieselfahrweise werden der Gasstrom und der flüssige Strom im Gleichstrom von oben nach unten durch das Katalysatorbett geführt, wobei die Gasphase in der Regel kohärent ist und die flüssige Phase pulsierend oder in Form kleiner Ströme bzw. als laminare Strömung fließt.

Alternativ kann der Katalysator als Suspensionskatalysator vorliegen. Dieser kann z. B. durch Filtration oder Dekantieren vom flüssigen Austrag aus der Reaktionszone abgetrennt werden.

40

Unter Inertgasen werden solche Gase verstanden, die unter den Bedingungen der Wasserstoffperoxidsynthese mit keiner der Komponenten, d. h. Wasserstoff, Sauerstoff, dem organischen Medium, Katalysator oder der Wasserstoffperoxidlösung, eine unerwünschte Wechselwirkung eingehen. Hierzu zählen Stickstoff, Kohlendioxid

6

und die Edelgase wie Helium, Neon, Argon oder Gemische davon. Vorzugsweise wird Stickstoff eingesetzt.

Der durch die Reaktionszone geleitete Gasstrom enthält das Inert-
5 gas in einer solchen Menge, dass das Volumenverhältnis des Inert-
gases zu Sauerstoff an jeder Stelle der Reaktionszone wenigstens
2,5:1, vorzugsweise wenigstens 3,5:1 beträgt. Die Gegenwart des
Inertgases verhindert eine explosionsartige Reaktion des organi-
10 schen Lösungsmittels mit Sauerstoff auch bei einer unbeabsichtig-
ten Zündung. Die im Einzelfall notwendige Menge Inertgas kann vom
verwendeten organischen Lösungsmittel, vom Druck und von der Tem-
peratur abhängig sein und kann gegebenenfalls anhand entsprechen-
der Zündversuche ermittelt werden.

15 Der Wasserstoffanteil an der Gasphase beträgt vorzugsweise an
keiner Stelle der Reaktionszone mehr als 4 Vol-%. Das Molverhält-
nis von Sauerstoff zu Wasserstoff beträgt vorzugsweise wenigstens
2:1, z. B. 2:1 bis 100:1 und besonders bevorzugt wenigstens 4:1.
Molverhältnisse von wenigstens 2:1 führen zu höheren Selektivitä-
20 ten bezüglich der Wasserstoffperoxidbildung.

Der Gesamtdruck des Gasstroms beträgt im Allgemeinen 1 bis
300 bar, vorzugsweise 10 bis 200 bar und besonders bevorzugt 30
bis 150 bar. Die Reaktionstemperatur beträgt im Allgemeinen 0 bis
25 80 °C, vorzugsweise 5 bis 60 °C und besonders bevorzugt 25 bis
55 °C.

In der Reaktionszone erfolgt an dem Edelmetall-haltigen Katalysa-
tor unter Verbrauch von Wasserstoff und Sauerstoff die Bildung
30 von Wasserstoffperoxid, das sich in dem flüssigen Strom löst und
mit diesem aus der Reaktionszone geführt wird. Nach dem Durchgang
durch die Reaktionszone ist der Gasstrom an Wasserstoff und Sau-
erstoff abgereichert. Der abgereicherte Gasstrom wird erfindungs-
gemäß vollständig in die Reaktionszone zurückgeführt. Hierzu sind
35 Gaspumpen oder Verdichter, z. B. Kreiselverdichter, geeignet. Um
den Gasstrom frei von mitgeführten Tröpfchen zu erhalten, kann es
vorteilhaft sein, den Gasstrom und den flüssigen Strom aus der
Reaktionszone in ein mit niedriger Strömungsgeschwindigkeit
durchströmtes Phasentrenngefäß zu leiten, aus dem der Gasstrom
40 abgezogen werden kann. Gegebenenfalls kühlt man den Gasstrom, um
einen Teil der Reaktionswärme abzuführen. Gewünschtenfalls kann
man den abgezogenen flüssigen Strom auch mehrfach durch die Reak-
tionszone führen, um höhere Wasserstoffperoxidkonzentrationen als
im einfachen Durchgang zu erhalten.

Die verbrauchte Menge an Wasserstoff und Sauerstoff wird ergänzt, indem man den Gasstrom mit im Wesentlichen reinem Sauerstoff und im Wesentlichen reinem Wasserstoff versetzt. Es ist ein kritisches Merkmal der Erfindung, als Wasserstoff- bzw. Sauerstoff-
5 quelle die im Wesentlichen reinen Gase zu verwenden, so dass über den ergänzten Wasserstoff und Sauerstoff keine nennenswerten Mengen an Inertgasen in den Gasstrom eingebracht werden. Mit "im Wesentlichen rein" soll angedeutet werden, dass auch technische Gase, die gegebenenfalls untergeordnete Mengen an Fremdgasen ent-
10 halten, einsetzbar sind. Das ergänzte Wasserstoff- und Sauerstoffgas weist im Allgemeinen eine Reinheit von wenigstens 97 Vol-%, insbesondere wenigstens 99 Vol-%, besonders bevorzugt wenigstens 99,5 Vol-% auf. Die Zugabe kann in den rückgeführten Gasstrom oder an einer oder mehreren Stellen der Reaktionszone
15 erfolgen.

Auf diese Weise liegt in der Reaktionszone und dem Gasrückführkreislauf eine im Wesentlichen konstante Inertgasmenge ("Inertgaspolster") vor, die nicht an der Reaktion teilnimmt und lediglich umgewälzt wird. Ergänzungen von Inertgas sind nur aufgrund
20 der unvermeidlichen Verluste, z. B. durch die physikalische Löslichkeit im flüssigen Strom oder Entnahmen zu Analysezwecken, erforderlich.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt die Ergänzung von Wasserstoff und Sauerstoff und gegebenenfalls Inertgas verbrauchsgesteuert. Hierzu analysiert man kontinuierlich oder periodisch die Zusammensetzung des Gasstroms und/oder des abgereicherten Gasstroms, vergleicht die Zu-
30 sammensetzung mit einer vorgegebenen Zusammensetzung und ergänzt Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Inertgas nach Maßgabe des Vergleichs. Zur Analyse der Zusammensetzung des Gasstroms entnimmt man diesem kontinuierlich oder periodisch eine kleine Gasmenge und untersucht sie mittels Gasanalytik. Für die Gasanalytik stehen
35 verschiedene Messmethoden wie Gaschromatographie, Wärmeleitfähigkeitsmessung, Gasdichtemessung, Massenspektroskopie, Schallgeschwindigkeitsmessung und magnetomechanische Messmethoden zur Verfügung. Die Entnahme der Gasmenge zur Analyse kann an beliebiger Stelle des Gasrückführkreislaufs, beispielsweise nach dem
40 Austritt des abgereicherten Gasstroms aus der Reaktionszone oder vor dem Wiedereintritt des mit Frischgasen versetzten Gasstroms in diese, erfolgen.

Zur Stabilisierung des Wasserstoffperoxids gegen Zersetzung werden dem Reaktionsmedium im Allgemeinen Säuren, deren pK_a -Wert vorzugsweise kleiner als der der Essigsäure ist, insbesondere Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Bromwasserstoffsäure
45

8

oder Salzsäure zugesetzt. Die Säurekonzentration beträgt in der Regel wenigstens 10^{-4} mol/l, vorzugsweise 10^{-3} bis 10^{-2} mol/l.

Weiterhin enthält der der Reaktionszone zugeführte flüssige Strom 5 in der Regel noch geringe Mengen an Halogeniden, wie Bromid oder Chlorid, oder Pseudohalogeniden in Konzentrationen von z. B. 1 bis 1000 ppm, vorzugsweise 3 bis 300 ppm. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Bromwasserstoffsäure, die die Funktionen von Säure und Halogenid in sich vereinigt, meist in Konzentrationen 10 von 1 bis 2000 ppm, vorzugsweise 10 bis 500 ppm.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Lösung von Wasserstoffperoxid in einem organischen Lösungsmittel, die gegebenenfalls noch Wasser enthält, kann ohne Isolierung des Wasserstoffperoxids zur Epoxidierung von Olefinen wie insbesondere Propylen, aber auch Ethylen, Cyclohexen, Cycloocten, 2-Buten, 1-Octen, Allylchlorid, Isopren u. a. eingesetzt werden. Gegebenenfalls können die Lösungen vor dem Epoxidierungsschritt durch Zugabe von Basen oder über Ionenaustauscher neutralisiert werden.

20

Die Epoxidierung von Olefinen mittels der erfindungsgemäß hergestellten Wasserstoffperoxidlösung erfolgt an geeigneten Katalysatoren, z. B. an Titansilikalit-Katalysatoren, wie sie in der EP-A-100 119 beschrieben sind. Hierbei werden epoxidierte Olefine 25 aus Olefinen und alkoholischen oder wässrig-alkoholischen verdünnten Wasserstoffperoxidlösungen in Gegenwart eines synthetischen, Titan-Atome enthaltenden Zeolithen der allgemeinen Formel $x\text{TiO}_2 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$, wobei x im Bereich von 0,0001 bis 0,04 liegt, erhalten. Vorteilhaft ist es, dieses Verfahren durch die speziellen 30 Ausgestaltungen von EP-A-200 260, EP-A-230 949 und DE-A-196 23 611 zu verbessern.

Die im Epoxidierungsschritt abgereicherte Wasserstoffperoxidlösung kann zweckmäßigerweise in das erfindungsgemäße Wasserstoffperoxid-Syntheseverfahren zurückgeführt werden, wobei gegebenenfalls vor dem Epoxidierungsschritt entfernte Stabilisatoren wieder ersetzt werden.

Die Erfindung wird durch die beigefügte Fig. 1 und die nachfolgenden Beispiele näher veranschaulicht. 40

Fig. 1 zeigt schematisch eine zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignete Anlage. Dem Druckreaktor 1, bei dem es sich z. B. um ein gekühltes Doppelmantelrohr handelt, wird über 45 die Leitung 6 ein flüssiger Strom zugeleitet, der ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel umfasst. Gleichzeitig wird dem Druckreaktor 1 über die Leitung 8 ein Gasstrom zugeführt, der

9

Wasserstoff, Sauerstoff und ein Inertgas enthält. Über die Leitung 9 gelangt das den Druckreaktor 1 verlassende zweiphasige, gasförmig-flüssige Gemisch in einen Abscheider 2. Der dort anfallende flüssige Anteil wird teilweise über die Leitung 11 als
5 H_2O_2 -Lösung ausgeschleust und teilweise über die Leitung 10, die Flüssigkeitspumpe 3 und die Leitung 7 in den Druckreaktor 1 zurückgeführt. Der im Abscheider 2 anfallende gasförmige Anteil wird über die Leitung 12, den Membranverdichter 4 und die Leitung 8 wieder in den Druckreaktor 1 geführt. Mittels der Gasanaly-
10 seeinrichtung 5 wird kontinuierlich die Zusammensetzung des am Abscheider 2 anfallenden Gasstroms analysiert. Die Gasanalyseeinrichtung 5 stellt ein elektronisches Messsignal bereit, das die Dosierung von Wasserstoffgas, Sauerstoffgas und Inertgas über die Leitungen 13, 14 und 15 steuert.

15

Beispiele

Katalysatorherstellung

20 Katalysator A:

- Als Träger wurden Netzzöllchen verwendet, die aus zwei Lagen Drahtgeflecht der Abmessungen 3 x 17 mm zu Zylindern eines Durchmessers von 3 mm und einer Höhe von 3 mm gewickelt wurden. Das
25 Drahtgeflecht bestand aus 100 µm dicken Drähten aus dem Stahl 1.4539. Der Träger wurde 90 Minuten bei 40 °C im Ultraschallbad mit einer wässrigen Tensidlösung entfettet und 60 Minuten bei 60 °C in einer Umlaufapparatur mit 10%iger Salzsäure angeätzt.
- 30 770 ml der vorbehandelten Netzzöllchen wurden in einen Beschichtungsreaktor gefüllt, der aus einem Glasrohr mit einem Durchmesser von 50 mm bestand, das mit Heizmantel und Flüssigkeitsumwälzung versehen war.
- 35 Man füllte in den Beschichtungsreaktor eine Mischung ein, die 1600 ml Wasser, 96 g Natriumhypophosphit, 216 g Ammonchlorid und 320 ml 25%iges Ammoniak enthielt und heizte unter Umwälzen (400 l/h) auf 60 °C.
- 40 Man mischte 120,6 g einer 1 %igen Lösung von Natriumtetrachloropalladat (1 Gew.-% Palladium) mit 1,65 g einer 0,1%igen Lösung von Hexachloroplatinsäure (0,1 Gew.-%) und füllte diese Lösung ebenfalls in den Beschichtungsreaktor.

45

10

Die umgewälzte Lösung verfärbte sich kurzzeitig braun und wurde nach wenigen Minuten wieder farblos. Man beobachtete die Freisetzung sehr feiner Gasbläschen und gleichzeitig eine Verfärbung des Trägers von grau nach dunkelgrau bis schwarz.

5

Nach etwa einer Stunde ließ die Gasentwicklung stark nach. Die Lösung wurde abgelassen und die Netzsrollen wurden mit Wasser nachgewaschen.

- 10 Die Analyse der Lösung zeigte, dass sich die Edelmetalle praktisch quantitativ auf dem Träger abgeschieden hatten.

Katalysator B:

- 15 800 ml Steatitkugeln (Fa. Ceramtec) mit einem Durchmesser von 1,8 bis 2,2 mm wurden auf eine G4-Nutsche gegeben. Man stellte eine Lösung aus 5 g Zinn(II)-chlorid und 10 ml konzentrierter Salzsäure in 1 l Wasser her und ließ 500 ml dieser Lösung in 3 Minuten durch die Kugeln sickern. Danach wurde mit 0,5 l Wasser nach-
- 20 gewaschen. Anschließend ließ man eine Lösung aus 167 mg Palladiumchlorid und 0,5 ml konzentrierter Salzsäure in 0,5 l Wasser wiederum in 3 Minuten durch die Steatitkugelschicht sickern und wusch wiederum mit Wasser nach.
- 25 Der gesamte Vorgang wurde einmal wiederholt.

- Die aktivierten Kugeln wurden in den oben beschriebenen Beschichtungsreaktor gefüllt. Nach Zugabe einer Lösung aus 85,2 g Natriumhypophosphit, 192,2 g Ammonchlorid und 259 ml 25%igem Ammoniak
- 30 in 2,6 l Wasser wurde unter Umpumpen auf 40 °C geheizt. Anschließend wurde eine Lösung aus 529 mg Natriumtetrachloropalladat und 11 mg Hexachloroplatinsäure in 20 ml Wasser zugesetzt und die Mischung weiter umgewälzt. Nach 90 Minuten wurde die Flüssigkeit abgelassen, der Katalysator mit Wasser salzfrei gewaschen und bei
- 35 50 °C im Vakuum getrocknet.

Die Analyse der Lösung zeigte, dass sich mehr als 90 % der eingesetzten Metalle abgeschieden hatten.

40 Beispiel 1

- Es wurde eine Apparatur verwendet, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. 700 ml Katalysator wurden in den als Doppelmantelmetallrohr ausgebildeten Reaktor 1 (Durchmesser 21 mm, Länge 2,00 m) einge-
- 45 füllt. An den Mantel des Reaktors war zur Temperierung ein Kühl-

11

kreis angeschlossen. Über die Versuchsdauer wurde eine Temperatur von 40 °C eingestellt.

Der Zulauf bestand aus einer Lösung von 121 ppm Bromwasserstoff
5 in Methanol. Die Lösung wurde mit einer konstanten Geschwindigkeit von 1000 ml/h durch die Anlage gepumpt. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit mit einer Umlaufgeschwindigkeit von 150 l/h umgewälzt. Die Anlage wurde durch Zufuhr von Stickstoff mit Hilfe eines Druckhalteventils auf einen Druck von 50 bar gebracht. Der
10 Membranverdichter 4 wurde eingeschaltet und auf einen Gasumlauf von 10400 Nl/h eingestellt. Ein Gasstrom von 44 Nl/h wurde in die Gasanalyseeinrichtung 5 abgezogen, die aus einem Wärmeleitdetektor und einem Sauerstoffanalysator bestand und die kontinuierliche Bestimmung der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalte des Gas-
15 gemischs erlaubte. Das Dosierventil für Sauerstoff wurde so angesteuert, dass der Gasstrom nach dem Durchgang durch die Reaktionszone 19 % Sauerstoff enthielt. Anschließend wurde auch das Dosierventil für Wasserstoff so angesteuert, dass der Gasstrom nach dem Durchgang durch die Reaktionszone 3 % Wasserstoff enthielt.
20 Diese beiden Ströme wurden zusammen mit dem Massendurchsatzmesser für Stickstoff laufend so geregelt, dass der Gasstrom nach einem Durchgang durch die Reaktionszone und damit auch der Gaskreislauf 3 % Wasserstoff und 19 % Sauerstoff enthielt. Die aus dem Reaktionsrohr austretende Flüssigkeit wurde im Abscheider 2 von dem
25 Kreisgas getrennt und aus der Anlage herausgefördert. Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem flüssigen Austrag wurde durch Titrationen laufend überwacht.

Die Druckreaktion wurde 72 Stunden lang kontinuierlich betrieben.
30 Nach 17 Stunden waren Wasserstoffumsatz und Wasserstoffperoxidgehalt im flüssigen Austrag konstant. Es wurde ein Gehalt von 7 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 1,4 Gew.-% Wasser im Austrag gemessen. Aus der Menge des verbrauchten Wasserstoffs errechnete sich eine Selektivität von 72 %. Die Raum-Zeit-Ausbeute betrug,
35 bezogen auf das Katalysatorvolumen, 109 g/l*h.

Beispiel 2

Es wurde eine Apparatur verwendet, wie sie in Fig. 1 dargestellt
40 ist, wobei jedoch der Gasstrom zur Gasanalyseeinrichtung 5 unmittelbar vor dem Reaktoreingang abgezogen wurde. Der Doppelmantelreaktor 1 der Apparatur wurde mit dem Katalysator B beschickt. Bei 40 °C und 50 bar Druck ließ man eine Lösung aus 120 mg/l Bromwasserstoff in Methanol mit einer Geschwindigkeit von 1000 ml/h
45 über das Katalysatorbett rieseln. Gleichzeitig wurde mit Hilfe eines Gaskompressors ein Gemisch von 3,5 % Wasserstoff, 19 % Sauerstoff und 77,5 % Stickstoff mit einer Geschwindigkeit von

12

10400 Nl/h von oben nach unten über das Katalysatorbett im Kreis gepumpt. Die Zusammensetzung des Gasgemischs wurde wie in Beispiel 1 beschrieben geregelt.

5 Das aus dem Reaktionsrohr austretende Produktgemisch wurde in einem Abscheider noch unter Druck von den Gasen getrennt und flüssig aus der Anlage herausgefördert. Der Massenstrom wurde gegen den Zulaufstrom bilanziert. Der Wasserstoffperoxidgehalt in dem flüssigen Austrag wurde durch Titration bestimmt.

10

Die Menge an Wasserstoff, der durch die Bildung von Wasserstoffperoxid und Wasser verbraucht wurde, errechnete sich aus den eingeleiteten Massenströmen der Gase und aus dem Abgasstrom. Aus der Masse des Austragsstroms, dem Gehalt an Wasserstoffperoxid und

15 der Menge an verbrauchtem Wasserstoff wurde die Selektivität bezogen auf Wasserstoff errechnet. Die Raum-Zeit-Ausbeute ergab sich aus der pro Zeiteinheit gebildeten Menge an Wasserstoffperoxid bezogen auf das Volumen von 700 ml Katalysatorschüttung im Rohrreaktor.

20

Nach 6 Stunden Betriebszeit hatte sich ein stationärer Zustand eingestellt, der über 200 Stunden aufrechterhalten wurde. Im flüssigen Austragsstrom wurden 6,9 Gew.-% Wasserstoffperoxid und 0,9 Gew.-% Wasser gemessen. Die Selektivität bezogen auf Wasser-

25 stoff betrug 81 % und die Raum-Zeit-Ausbeute bezogen auf das Katalysatorvolumen 112 g/l*h.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Wasserstoff-
5 peroxidlösung in einem Medium, das ein mit Wasser mischbares
organisches Lösungsmittel umfasst, bei dem man
- a) in einer Reaktionszone einen Edelmetall-haltigen Kataly-
sator anordnet;
- 10 b) durch die Reaktionszone einen flüssigen Strom leitet, der
ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel um-
fasst;
- 15 c) gleichzeitig durch die Reaktionszone einen Gasstrom lei-
tet, der Wasserstoff, Sauerstoff und ein Inertgas ent-
hält, wobei das Volumenverhältnis von Inertgas zu Sauer-
stoff wenigstens 2,5:1 beträgt;
- 20 d) nach dem Durchgang durch die Reaktionszone den an Wasser-
stoff und Sauerstoff abgereicherten Gasstrom abzieht und
in die Reaktionszone zurückführt;
- e) den Gasstrom mit im Wesentlichen reinem Wasserstoff und
25 im Wesentlichen reinem Sauerstoff versetzt; und
- f) die gebildete Wasserstoffperoxidlösung als flüssigen
Strom abzieht.
- 30 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der
Edelmetall-haltige Katalysator als aktive Komponente Palla-
dium enthält, das gegebenenfalls Beimengungen von Platin,
Rhodium, Iridium, Ruthenium, Gold, Kupfer, Cobalt, Wolfram,
Molybdän, Zinn, Rhenium, Phosphor oder Bor enthält.
- 35 3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Lösungsmit-
tel um Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Ketone mit 3
bis 5 Kohlenstoffatomen, Alkandiole mit 2 bis 4 Kohlenstoffa-
40 tomen, Dialkylether, Alkandiolmonoalkylether mit insgesamt 3
bis 8 Kohlenstoffatomen, Alkandioldiethylether mit insgesamt
4 bis 10 Kohlenstoffatomen, cyclische Ether mit 4 bis 6 Koh-
lenstoffatomen und 1 bis 2 Ringsauerstoffatomen handelt.

14

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem organischen Lösungsmittel um Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Aceton, Butanon, Methylisopropylketon, Ethylenglykol, Propylenglykol, Methylglykol, Ethylglykol, Butylglykol, Propylenglykolmonomethylether, Propylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldiethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan handelt.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Inertgas Stickstoff, Kohlendioxid oder ein Edelgas ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserstoffanteil an der Gasphase an keiner Stelle der Reaktionszone mehr als 4 Vol-% beträgt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff im Gasstrom 2:1 bis 100:1 beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die Zusammensetzung des Gasstroms und/oder des abgereicherten Gasstroms kontinuierlich oder periodisch analysiert, die Zusammensetzung mit einer vorgegebenen Zusammensetzung vergleicht und Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Inertgas nach Maßgabe des Vergleichs ergänzt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der flüssige Strom Stabilisatoren enthält.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man die erhaltene Wasserstoffperoxidlösung mit einem Olefin umsetzt, wobei ein epoxidiertes Olefin erhalten wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die verbrauchte Wasserstoffperoxidlösung als flüssigen Strom in die Reaktionszone zurückführt.

40

45

Fig. 1

